

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-131320

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

D 0 1 F 6/12

識別記号

F I

D 0 1 F 6/12

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-316625

(22) 出願日

平成 9 年(1997)11月 4 日

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 11 号

(72) 発明者 佐藤 卓

茨城県土浦市小岩田東 2-16-15

(72) 発明者 大平 清一

茨城県土浦市富士崎 1-1-13-307

(72) 発明者 水野 斌也

茨城県土浦市東崎町13-1-201

(72) 発明者 宗形 一幸

福島県いわき市植田町横町42-2

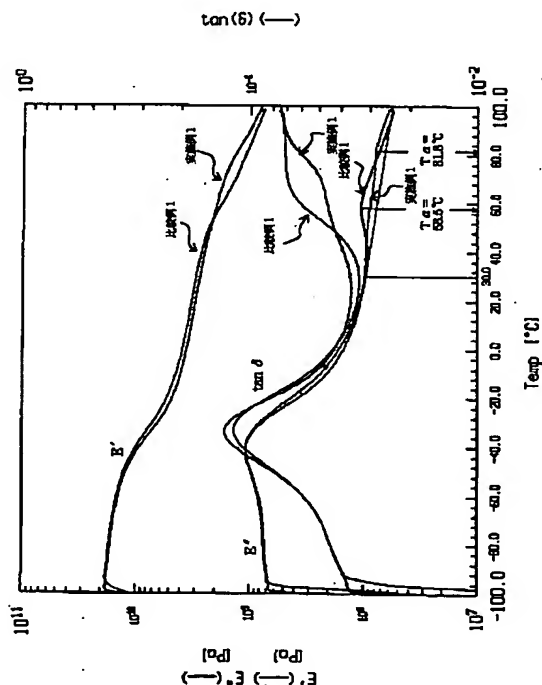
(74) 代理人 弁理士 猿渡 章雄 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結節強度で代表される引張強度特性を低下させることなく、糸燃れ性が改善されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを与える。

【解決手段】 配向処理されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを定長状態におき熱処理（定長熱処理）して、10Hzにおける $\alpha$ 分散温度 $T_\alpha$ が65℃以上であるフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 定長状態で熱処理されたフッ化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントであって、結節強度が  $55 \text{ kg/mm}^2$  以上で、 $10 \text{ Hz}$  における  $\alpha$  分散温度  $T_\alpha$  が  $65^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント。

【請求項 2】 結節強度が  $55 \text{ kg/mm}^2$  以上で、 $10 \text{ Hz}$  における  $\alpha$  分散温度  $T_\alpha$  が  $65^\circ\text{C}$  以上、且つ  $90^\circ\text{C}$  における熱収縮率が  $\sigma_\infty$  であるときに下式 (1) で表される規準化熱収縮率  $\sigma'_\infty$

$$\sigma'_\infty = \sigma_\infty / (90 - T_\alpha) \quad \dots (1)$$

が  $0.18\%/^\circ\text{C}$  より大であることを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメント。

【請求項 3】 結節強度が  $50 \text{ kg/mm}^2$  以上である配向処理されたフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを定長状態におき、 $50 \sim 85^\circ\text{C}$  で、 $3 \sim 120$  時間熱処理することを特徴とするフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い結節強度を維持しつつ、糸燃れ性の改善されたフッ化ビニリデン系樹脂（以下、代表的に「PVDF」と称する）のモノフィラメントおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【背景技術】 PVDFモノフィラメントは、耐候性に加えて、結節強度、引張り強度に優れており、例えば釣糸、魚網あるいはロープ材料等として好ましいものである。しかし、例えば釣糸としてのその使用を考慮した際に、「糸燃れ」という現象が操作上の不都合な現象として起り得る。すなわち、この「糸燃れ」は、PVDFモノフィラメントが、例えば直径  $30 \sim 50 \text{ mm}$  という比較的小径のスプールに小巻きされて市販され、使用に際してスプールから巻き出した際に、巻きぐせとして糸が燃れ、たるみが残る現象をいう。このようにスプールからの巻き出しに際して、糸燃れが大きいと、糸が絡み易くなり取扱い難くなる。また、針や錘を付けた後においても、糸燃れがある場合には、ハリスに多少のたるみがあり、所謂、当たり（魚信）に対する応答が遅くなるという問題がある。この糸燃れを低減するためには、緩和熱処理が有効であることが知られている。しかしながら、配向処理したPVDFモノフィラメントは、緩和熱処理により機械的強度が低下してしまうという問題があった。またPVDFモノフィラメントを高強度化するためには、PVDF分子鎖を高配向化する必要があるが、高配向化すればするほど、糸燃れは大きくなる傾向があり、高強度化と低糸燃れ性を両立させることは困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の主要な目的

は、強度低下を起さずに糸燃れ性が改良されたPVDFモノフィラメントおよびその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らの研究によれば、PVDFモノフィラメントの糸燃れ性には、PVDF結晶質部分の分子運動性が関係しており、その指標としての  $\alpha$  分散温度（その定義は後述する）を室温より充分高い温度に維持することによりPVDFモノフィラメントの糸燃れ性が改善されること、また結節強度で代表される機械的強度特性を損わずに、PVDFモノフィラメントの  $\alpha$  分散温度を効果的に上昇させるためには、比較的長時間の定長熱処理が極めて有効であることが見出された。

【0005】 すなわち、本発明のPVDF（すなわちフッ化ビニリデン系樹脂）モノフィラメントは、定長状態で熱処理されたフッ化ビニリデン系樹脂からなるモノフィラメントであって、結節強度が  $55 \text{ kg/mm}^2$  以上で、 $10 \text{ Hz}$  における  $\alpha$  分散温度  $T_\alpha$  が  $65^\circ\text{C}$  以上であることを特徴とするものである。

【0006】 また、別の観点に従えば、本発明のPVDF（フッ化ビニリデン系樹脂）モノフィラメントは、その好ましい態様に従い、物理特性のみに着目して、結節強度が  $55 \text{ kg/mm}^2$  以上で、 $10 \text{ Hz}$  における  $\alpha$  分散温度  $T_\alpha$  が  $65^\circ\text{C}$  以上、且つ  $90^\circ\text{C}$  における熱収縮率が  $\sigma_\infty$  であるときに下式 (1) で表される規準化熱収縮率  $\sigma'_\infty$

$$\sigma'_\infty = \sigma_\infty / (90 - T_\alpha) \quad \dots (1)$$

が  $0.18\%/^\circ\text{C}$  より大であることを特徴とするものである。

【0007】 更に、本発明のPVDF（フッ化ビニリデン系樹脂）の製造方法は、配向処理された結節強度が  $50 \text{ kg/mm}^2$  以上であるフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを定長状態におき、 $50 \sim 85^\circ\text{C}$  で、 $3 \sim 120$  時間熱処理することを特徴とするものである。

【0008】  $\alpha$  分散温度は、一般に半結晶質樹脂試料の粘弾性測定において、損失弾性率 ( $E''$ ) の温度分布曲線をとったときに、現れるピークを高温側から順に、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\dots$  ととったときに、最も高温側に現れるピーク  $\alpha$  の温度（例えば、Kakutani, H., Journal of Polymer Science: Part A-2, Vol. 8, 1177-1186 頁 (1980)）、として認識されるものであるが、本発明の目的のためには、一定周波数  $10 \text{ Hz}$  で得た損失弾性率 ( $E''$ ) の温度分布曲線（図 1 に例示）において、 $30 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲に現れるピーク（ $30^\circ\text{C}$  と  $100^\circ\text{C}$  の曲線上の点を直線で結んで、該直線に対する相対値として得られるピークであり、二つ以上現れる場合は最も高温側のピーク）の温度を意味するものと定義される。一般に、 $\beta$  分散温度が非晶質部分の分子運動

(ガラス転移)に伴う吸収を代表するものとされるのに対し、 $\alpha$ 分散温度は結晶質部分の分子運動に伴う吸収を代表するものと解されている。

【0009】本発明者らは、上記の定義に従い測定された $\alpha$ 分散温度が65℃以上となるように、配向処理されたPVDfモノフィラメントを、好ましくは50～85℃で、3～120時間、定長熱処理することにより得られたPVDfモノフィラメントは、結節強度で代表される機械的強度特性を良好に維持しつつ、糸燃れ性の顕著な改善が得られることを見出したものである。

【0010】 $\alpha$ 分散温度の充分な上昇のためには、比較的長時間の熱処理が必要である。このため、一般にPVDfモノフィラメントの製造過程に採用される延伸に伴う比較的短時間の熱処理のみでは不充分である。また、緩和熱処理は、上述したように引張強度特性の低下を伴うので、本発明の目的のためには、引張強度特性をむしろ向上させる定長熱処理が最適である。定長熱処理を経て得られたPVDfモノフィラメントは、緩和熱処理を経て得られたそれに比べて、熱収縮率(で代表される配向効果)をそれ程低下させずに、 $\alpha$ 分散温度を上昇させる効果を有する。従って、定長熱処理を経て得られたPVDfモノフィラメントは、 $\alpha$ 分散温度が $T_\alpha$ (℃)であり、 $T$ (℃)での熱収縮率が $\sigma_r$ であるときに、下式

$$\sigma'_r = \sigma_r / (T - T_\alpha) \quad \dots (2)$$

が比較的高いことを特徴とする。この(2)式は、 $\alpha$ 分散温度 $T_\alpha$ が90℃以上の場合等に目安となる。しかし、通常の室温近辺で使用するPVDfモノフィラメントについては、一般に90℃以上の $\alpha$ 分散温度は必要ないので、本発明の好ましい態様によるPVDfモノフィラメントは、90℃(10分)における熱収縮率 $\sigma_{90}$ に基づく下式(1)の、規準化熱収縮率 $\sigma'_{90}$

$$\sigma'_{90} = \sigma_{90} / (90 - T_\alpha) \quad \dots (1)$$

が0.18%/℃より大であることにより特徴付けられるものである。

【0011】なお、特公平5-33059号公報においては、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体からなり延伸および配向されたモノフィラメントが、そのまま、あるいは緩和ないし定長熱処理した状態において、ヤング率が有効に低減した(すなわち、コンプライアンスが向上した)モノフィラメントであり、外科結さつ糸として適する旨の開示があるが、これらPVDf系モノフィラメントは、いずれも結節強度が最大でも約51kg/mm<sup>2</sup>と比較的低強度であり、本発明の55kg/mm<sup>2</sup>以上の結節強度を有し、それが故に生ずる糸燃れ性の問題を解決したPVDfモノフィラメントとは、本質的に異なるものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のPVDfモノフィラメントは、少なくとも表面層がPVDfからなる。すなわ

ち、モノフィラメントが、全体としてPVDfであってもよいし、内層が例えばポリアミド、ポリオレフィン等のPVDf以外の熱可塑性樹脂の単一層又は複層であってもよい。しかし、好適にはモノフィラメントが全体としてPVDfからなるものが用いられる。

【0013】またモノフィラメント全体がPVDfの場合でも、表面層と内層においてPVDfの重合度が同一の場合と、異なる場合のいずれでもよい。但し、加工性の点から表面層が重合度の低いPVDfからなり、芯層としてより高い重合度のPVDfを芯材として用いる芯-鞘複合構造のモノフィラメントも好ましい一例として用いられる。本発明で、PVDf(フッ化ビニリデン系樹脂)としては、弗化ビニリデンホモポリマーに限られず、弗化ビニリデンを構成単位として50モル%以上含み、これと共重合可能なモノマーの1種または2種以上との共重合体、或いはこれらの少なくともいずれかの重合体を60重量%以上とし、これと混合成形可能な他の樹脂、例えばポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリカーボネート、ポリエステル等或いは各種添加剤、例えば可塑剤、結晶核剤、染料、顔料等との組成物を包含するものとする。フッ化ビニリデンの単独または共重合体としてのPVDfは、固有粘度(樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度。 $\eta_{inh}$ で表わす)が0.5～2.0dl/g、特に1.0～1.8dl/gの範囲内となる重合度を有することが好ましい。

【0014】上述したように本発明の、PVDfモノフィラメントは、好ましくは、押出ならびに延伸配向を経た結節強度が50kg/mm<sup>2</sup>、より好ましくは60kg/mm<sup>2</sup>以上であるフッ化ビニリデン系樹脂モノフィラメントを定長状態におき、50～85℃、より好ましくは60～80℃で、3～120時間、より好ましくは5～110時間、更に好ましくは19～96時間熱処理することにより得られる。

【0015】定長熱処理前の原料モノフィラメントの結節強度が50kg/mm<sup>2</sup>未満では、定長熱処理後に所望の55kg/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは60kg/mm<sup>2</sup>以上、の結節強度を得ることが困難となる。

【0016】また熱処理温度が、50℃未満では、定長熱処理により十分な糸燃れ性改善効果が効率よく得られず、また85℃を超えると定長熱処理効果は短時間で得られるが、必要な引張強度特性を維持するための制御が困難となる。

【0017】定長熱処理による糸燃れ性改善効果の観点からは、原料モノフィラメントは直線定長状態に置かれることが好ましい。しかし、釣糸のように一般に長尺のモノフィラメントにおいて、この直線定長状態を実現するためには、その長さと同じ長さの処理場が必要となるので現実的には余り好ましくない。例えば3～5cm程度の直径のスプールからの巻き出しにおける糸燃れ性の

低減の観点からは、原料モノフィラメントを、例えば直径15cm以上、より好ましくは20cm以上、の比較的大口径ボビンに巻いた後に両端を固定して定長状態としてから、熱処理に付することが現実的には好ましい。ボビン径の上限は、熱処理スペースとの兼ね合いで適宜決定される。この際、ボビンの熱変形あるいはフィラメントの巻きテンションの多少の増減等により、-5%~2%、好ましくは-4%~0.5%程度のモノフィラメント長の伸縮（負の符号は収縮を意味する）が起り得るが、本発明における「定長熱処理」は、この程度の伸縮

【0018】上記のような定長熱処理をへて、本発明のPVDFモノフィラメントは、結節強度が55kg/mm<sup>2</sup>以上、より好ましくは60kg/mm<sup>2</sup>以上で、 $\alpha$ 分散温度が65℃以上、より好ましくは70℃以上、更に好ましくは73℃以上、規準化熱収縮率 $\sigma'_{\infty}$ が0.18(%/℃)より大、より好ましくは0.20(%/℃)以上、更に好ましくは0.25(%/℃)以上、特に好ましくは0.30(%/℃)以上で、直径が20~5000 $\mu$ m程度のモノフィラメントとして得られる。 $\alpha$ 分散温度が65℃未満であると、十分な糸燃れ性改善効果が得られない。

【0019】上記のようにして、糸燃れ性を改善した本発明のPVDFモノフィラメントは、例えば釣糸としての使用を考慮した場合、直径が3~5cm程度のスプールに小巻され、市販に供せられる。

【0020】さらに、スプールに小巻された釣糸は釣場において糸燃れを出来る限り解消するために引っ張られた後使用されることもある。スプールに小巻にした際の糸燃れが付き難いことはスプールから釣糸を取り出した後直ちに使用する場合において影響を及ぼすが、糸燃れ\*

$$\sigma_{\infty} = [(L_0 - L) / L_0] \times 100 \quad \dots (3)$$

【0026】[規準化熱収縮率： $\sigma'_{\infty}$ ] 上記で得られ ※ (1) より求めた。  
た $\alpha$ 分散温度 $T_{\alpha}$ および熱収縮率 $\sigma_{\infty}$ を基に、下式 ※

$$\sigma'_{\infty} (\%/^{\circ}\text{C}) = \sigma_{\infty} / (90 - T_{\alpha}) \quad \dots (1)$$

【0028】[糸燃れ指数： $Y_0$  (%) ] 試料モノフィラメントを、直径4.4mmのスプールに巻付け、室温(23℃)、60%R.H.の雰囲気中に、1週間放置し、取出した後、巻出す。フィラメントを直線長50★

$$Y_0 (\%) = (1 - X_0 / 50) \times 100 \quad \dots (4)$$

【0030】[8%伸長後の糸燃れ指数： $Y_8$  (%) ] 上記 $Y_0$ の測定と同様に放置後、スプールから巻出した直線長50cmのモノフィラメントを、室温(23℃)で54cmまで8%伸長し、張力を解放すると、ほぼもとの長さ(約50cm)まで戻るがその後一端を固定、☆

$$Y_8 (\%) = (1 - X / 50) \times 100 \quad \dots (5)$$

【0032】[実施例1]  $\eta_{inh} = 1.3$ のポリブツ化ビニリデン(PVDF)を35mm $\phi$ の溶融押出し機を用い樹脂温度265℃で溶融紡糸し、紡糸したモノフィラメントを40℃の水浴中で冷却し、未延伸糸を得た。

\*を解消し易いことは前記処理すなわち釣糸を引っ張った後の使用に影響を及ぼす。釣糸を使用する際、糸燃れが殆どない釣糸を得るため前記処理が好ましい。本発明は糸燃れが付き難いこと及び糸燃れを解消し易いことの両方を満足する。糸燃れが解消し易いとは糸を引っ張った後、糸燃れがない状態の糸の長さに近づいたことである。

【0021】

【実施例】以下、実施例、比較例により、本発明を更に具体的に説明する。

【0022】上記のように本発明を規定し、また下記実施例、比較例に記載した諸特性値は、それぞれ下記の方法により得られた値に基づくものである。

【0023】[ $\alpha$ 分散温度] 粘弾性アナライザー(「RSAII」、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製)を用い、周波数10Hz、昇温速度2℃/minとして、-100℃から100℃の温度範囲で損失弾性率を測定し、 $\alpha$ 分散温度(30℃から100℃の間に現れるピーク温度)として、 $\alpha$ 分散温度 $T_{\alpha}$ を求めた。参考までに、実施例1、比較例1のPVDFモノフィラメントについて、得られた粘弾性特性曲線(損失弾性率( $E''$ )曲線に加えて、貯蔵弾性率( $E'$ )曲線および $\tan \delta (=E''/E')$ 曲線)を図1に示す。

【0024】[熱収縮率： $\sigma_{\infty}$  (%) ] 長さ $L_0$  (=1m)の試料モノフィラメントを、90℃のオープン(東洋精機製作所(株)製「ギヤー・オープン」)中で、10分間、自由収縮させて、その後の長さ $L$  (m)から、下記式(3)により熱収縮率 $\sigma_{\infty}$  (%)を求めた。

【0025】

※ (1) より求めた。

【0027】

★cmに切り取り、一端を固定、他端を自由端として、釣り下げ、その長さ $X_0$  (cm)を測定し、下式(4)により糸燃れ指数 $Y_0$  (%)を求めた。

【0029】

☆他端を自由端として、釣り下げ、その長さ $X_8$  (cm)を測定し、下式(5)により、8%伸長後の糸燃れ指数 $Y_8$  (%)を求めた。

【0031】

この未延伸糸を165℃のグリセリン浴中で5.65倍に延伸し、更に170℃のグリセリン浴中で2段目の延伸を行い、合計倍率5.93倍に延伸した後、85℃で3%緩和熱処理を行い、糸径210 $\mu$ mの延伸糸を得

た。この糸を直径 21 cm の大口径ボビンに巻き、糸の両端を固定して 60℃ で 96 時間（4 日間）熱処理して、本発明の PVDF モノフィラメントを得た。

【0033】【比較例 1】実施例 1 と同様に延伸糸を得、大口径ボビンに巻いた状態での熱処理を行わずに比較用の PVDF モノフィラメントとした。

【0034】【実施例 2】 $\eta_{inh} = 1.3$  のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を鞘材、 $\eta_{inh} = 1.7$  のポリフッ化ビニリデン（PVDF）を芯材として、35 mm  $\phi$  の熔融押出し機を用い樹脂温度 285℃ で熔融紡糸し、紡糸したモノフィラメントを 40℃ の水浴中で冷却し、未延伸糸を得た。この未延伸糸を 165℃ のグリセリン浴中で 5.6 倍に延伸し、更に 170℃ のグリセリン浴中で 2 段目の延伸を行い、合計倍率 6.33 倍に延伸した後、85℃ で 3% 緩和熱処理を行い、糸径 210  $\mu$ m の延伸糸を得た。この糸を直径 21 cm の大口径ボビンに巻き、糸の両端を固定して 60℃ で 24～96 時間（1～4 日間）熱処理して、本発明のモノフィラメント（4 種）を得た。

【0035】【比較例 2】実施例 2 と同様に延伸糸を得、大口径ボビンに巻いた状態での熱処理を行わずに、\*

\* 比較用のモノフィラメントとした。

【0036】【比較例 3】実施例 2 と同様に延伸糸を得、糸の両端を固定しないで、60℃ で 96 時間（4 日間）熱処理（緩和熱処理）して、比較用のモノフィラメントを得た。

【0037】【実施例 3】実施例 2 と同様に延伸糸を得、この糸を直径 21 cm の大口径ボビンに巻き、糸の両端を固定して 70℃ で 24～96 時間（1～4 日間）熱処理して、本発明のモノフィラメント（4 種）を得た。

【0038】【実施例 4、5】実施例 2 と同様に延伸糸を得、この糸を直径 21 cm の大口径ボビンに巻き、糸の両端を固定して、75℃（実施例 4）または 80℃（実施例 5）で、各 24 時間熱処理して、本発明のモノフィラメント（2 種）を得た。

【0039】上記実施例、比較例で得られた PVDF モノフィラメントについて測定した上記特性値の測定結果をまとめて次表 1 に記す。

【0040】

【表 1】

	定長（または緩和） 熱処理条件 温度(℃) 時間(hr)		$\alpha$ 分散 温度 $T \alpha$ (℃)	熱収縮率 $\sigma_m$ (%)	標準化 熱収縮率 $\sigma'_{\infty}$ (%/℃)	結節強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	糸撚れ 指数 $Y_0$ (%)	8% 伸長後の 糸撚れ指数 $Y_8$ (%)
実施例 1	60	96	81.8	1.6	0.20	63.2	23	3
比較例 1	—	—	58.5	4.3	0.14	59.1	34	10
実施例 2	60	24	68.5	5.5	0.26	77.0	46	30
	60	48	73.1	5.0	0.30	78.3	37	19
	60	72	74.4	5.4	0.35	76.8	36	19
	60	96	74.5	5.3	0.34	76.3	31	14
比較例 2	—	—	56.5	5.6	0.17	74.3	53	34
比較例 3	(60)	(96)	80	1.8	0.18	73.3	36	15
実施例 3	70	24	83.9	3.3	0.54	75.7	38	23
	70	48	85.8	2.9	0.69	74.9	37	23
	70	72	86.1	3	0.77	75.0	36	19
	70	96	88.5	2.9	1.93	74.3	36	18
実施例 4	75	24	87.8	2.4	1.09	74.5	31	13
実施例 5	80	24	89.8	1.4	7.0	75.3	36	12

【0041】

【発明の効果】上表 1 の結果、特に実施例 1 と比較例 1（単層フィラメント）の比較、および実施例 2 と比較例 2（複層フィラメント）の比較から明らかなように、配向処理後の高強度 PVDF モノフィラメントを定長熱処理して得られた本発明の PVDF モノフィラメントは、むしろ結節強度を向上させつつ、糸撚れ性を効果的に低

減していることが判る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 および比較例 1 で得られた PVDF モノフィラメントの粘弾性特性曲線（貯蔵弾性率（ $E'$ ）、損失弾性率（ $E''$ ）および  $\tan \delta$ （ $=E''/E'$ ））。

【図 1】

$\tan(\delta)$  (—)

